



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 77/46, D06M 15/647, 15/643</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/49220</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 5 novembre 1998 (05.11.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/00864 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 29 avril 1998 (29.04.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/05349 30 avril 1997 (30.04.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). KARRER, Philippe [FR/FR]; 19, rue Henri-Dunat, F-68200 Mulhouse-Bourzwiller (FR). <b>(74) Mandataire:</b> FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING FUNCTIONALISED POLYORGANOSILOXANE BY HYDROSILYLATION AND USE OF A COMPOSITION CONTAINING AT LEAST A POLYORGANOSILOXANE FOR SOFTENING A TEXTILE MATERIAL AND MAKING IT HYDROPHILE AND DISCOLORATION-PROOF		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE PREPARATION DE POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISE PAR HYDROSILYLATION ET UTILISATION D'UNE COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN POLYORGANOSILOXANE POUR ADOUCIR ET RENDRE NON JAUNISSANTE ET HYDROPHILE UNE MATIERE TEXTILE		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention concerns a method for preparing functionalised polyorganosiloxanes by carrying out successive hydrosilylation of two types of monomers (I and II) with a hydrogenosiloxane comprising identical or different structural units of the general formula (III): <math>R_aH_bSiO_{4-(a+b)/2}</math> in which: (i) <math>a = 0, 1</math> or <math>2</math>, <math>b = 0</math> or <math>1</math>, <math>a+b \leq 2</math>; (ii) the symbols R represent monovalent hydrocarbon radicals. The first hydrosilylation is carried out with a first type of monomer of formula (I): <math>CH_2=CH-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_a(OCH_2CHCH_3)_b-OR^1</math>. The second hydrosilylation is carried out with a second type of monomer (II) of the secondary or tertiary congested amine type, preferably a congested piperidiny group. The invention also concerns the use of compositions containing at least one polyorganosiloxane obtained by the method of preparation, for conditioning textile materials providing a soft feel, good hydrophily and proof to discoloration.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>Procédé de préparation de polyorganosiloxanes fonctionnalisés par hydrosilylations successives de 2 types de monomères (I et II) avec un hydrogénosiloxane comprenant des motifs identiques ou différents de la formule générale (III): <math>R_aH_bSiO_{4-(a+b)/2}</math> dans laquelle (i) <math>a = 0, 1</math> ou <math>2</math>, <math>b = 0</math> ou <math>1</math>, <math>a+b \leq 2</math>, (ii) les symboles R représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents. La première hydrosilylation s'effectue avec un premier type de monomère de formule (I): <math>CH_2=CH-(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_a(OCH_2CHCH_3)_b-OR^1</math>. La seconde hydrosilylation s'effectue avec un second type de monomère (II) de type amine secondaire ou tertiaire encombrée, de préférence à groupement pipéridinyle encombré. Utilisation de compositions contenant au moins un polyorganosiloxane obtenu selon le procédé de préparation, pour le conditionnement de matières textiles apportant un toucher agréable, une bonne hydrophilie, et une absence de jaunissement.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE PREPARATION DE POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISE  
PAR HYDROSILYLATION ET UTILISATION D'UNE COMPOSITION COMPRENANT  
AU MOINS UN POLYORGANOSILOXANE POUR ADOUCIR ET RENDRE  
NON JAUNISSANTE ET HYDROPHILE UNE MATIERE TEXTILE**

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de polyorganosiloxanes par hydrosilylation et leur utilisation dans des compositions pour le conditionnement de matières textiles apportant à la fibre textile une bonne hydrophilie, une absence de jaunissement et un toucher agréable à la main, c'est-à-dire des propriétés de douceur. L'invention concerne également un agent conditionneur textile, limpide et non coloré, et une composition de conditionnement textile apportant à la fibre textile traitée les propriétés ci-dessus citées.

15 La littérature décrit des compositions et des procédés de conditionnement de matières textiles.

US-A-4 409 267 décrit l'utilisation d'un polyorganosiloxane mixte porteur, d'une part de fonction(s) amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH ou O-alkyle et, d'autre part de fonction(s) polyoxyde d'alkylène comme additif d'une composition pour le traitement de matières textiles.

25 EP-546 231 décrit l'utilisation d'un polyorganosiloxane porteur de motif(s) de formule :  $\text{Si} - (\text{CH}_2)_y - (\text{OCH}_2)_{y'} - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  où y est compris entre 2 et 8 et y' est égal à 0 ou 1.

30 EP-A-0 459 822 décrit des compositions détergentes homogènes et transparentes comprenant un polyorganosiloxane à fonction(s) amine(s) secondaire(s) ou tertiaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH, ladite silicone étant utilisée en mélange avec un agent adoucissant à base d'un sel d'ammonium quaternaire.

35 Ces compositions et procédés de l'art antérieur n'apportent pas entière satisfaction pour apporter à la fois aux matières traitées des propriétés de non-jaunissement, de douceur et d'hydrophilie. En outre, les procédés utilisés pour préparer des polyorganosiloxanes aptes à être utilisés pour le conditionnement textile conduisent à l'obtention de polyorganosiloxanes présentant des caractéristiques de limpidité, de

coloration et de turbidité qui limitent leur champ d'utilisation, notamment pour le traitement de matières dont on souhaite préserver un indice de blancheur très élevé.

5 A présent, la Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de préparation des polyorganosiloxanes ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur.

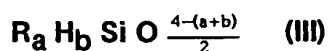
10 Un avantage du procédé selon la présente invention est de permettre d'obtenir des polyorganosiloxanes par des réactions d'hydrosilylation à base de réactifs ou molécules chimiques peu coûteuses et faciles à manipuler.

15 Un deuxième avantage du procédé selon la présente invention provient du fait que celui-ci peut être mis en oeuvre industriellement sans difficultés. Il permet, notamment, de préparer des compositions à base de polyorganosiloxane(s) selon l'invention qui soient stables au stockage.

20 En outre, un autre avantage du procédé de préparation selon l'invention permet d'obtenir directement des polyorganosiloxanes limpides, transparents, de coloration inférieure à 20 Hazen et de très faible turbidité de l'ordre de 5 NTU, sans nécessiter des étapes de décoloration et/ou purification peu viables économiquement et industriellement.

25 Un autre avantage du procédé selon la présente invention provient de la fabrication aisée de composition de conditionnement textile contenant le polyorganosiloxane selon l'invention pour son application sur les matières à traiter.

30 Il a donc maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un nouveau procédé de préparation de polyorganosiloxanes fonctionnalisés linéaires, cycliques ou tridimensionnels, porteurs entre autres de fonction(s) amine(s) substituée(s), de coloration inférieure à 20 Hazen et de turbidité inférieure à 5 NTU et, de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 500 000 grammes, de préférence de l'ordre de 10 000 à 300 000 grammes, par 2 étapes successives d'hydrosilylation, d'ordre permutable, d'un premier type de monomères (I), identiques ou différents, et d'un second type de monomères (II), identiques ou différents, avec un hydrogénosiloxane comprenant des motifs identiques ou différents de formule générale (III) :

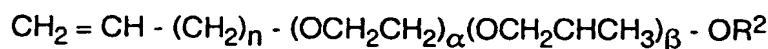


dans laquelle :

- (i)  $a = 0, 1$  ou  $2$   
 $b = 0$  ou  $1$   
 $a+b \leq 2$

5 (ii) les symboles R sont identiques et/ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle,

10 (1) l'une des deux étapes d'hydrosilylation s'effectuant avec le premier type de monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 15 -  $0 \leq n < 8$ , de préférence  $n = 0$ ,  
 -  $\alpha$  et  $\beta$  sont des valeurs entières ou fractionnaires indépendantes telles que  $\alpha \geq 1$ ,  $\beta \geq 0$  et,  $100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 50$ .  
 -  $\text{R}^2$  est un atome d'hydrogène,  $\text{COR}^3$  ou un radical alkyle linéaire et,  
 -  $\text{R}^3$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire.

20 (2) l'autre étape d'hydrosilylation s'effectuant avec le second type de monomère (II), ayant un motif hydrosilylable, de type amine secondaire ou tertiaire encombrée ;

25 (3) les deux étapes d'hydrosilylation ayant lieu en présence d'une quantité de 10 à 1000 ppm, de préférence 50 à 200 ppm de composition catalytique d'hydrosilylation par rapport à la masse totale du polyorganosiloxane obtenu ;

(4) le milieu réactionnel étant chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 60°C et 120°C ; et

30 (5) en option, le polyorganosiloxane obtenu contenant des fonctions amines substituées et des fonctions polyether étant finalement dévolatilisé.

35 En ce qui concerne la dévolatilisation (5), cette étape est effectuée lorsque le milieu réactionnel contient un solvant et/ou lorsque l'on utilise un excès de monomère pour la deuxième étape d'hydrosilylation. Cette dévolatilisation n'affecte pas la stabilité du polyorganosiloxane.

Les monomères de type (I) sont introduits sur une durée comprise entre 0 et 24 heures, de préférence entre 0,5 et 2 heures. De façon similaire, les monomères de type (II) sont introduits sur une durée comprise entre 0 et 24 heures, de préférence entre 0,5 et 2 heures. Pour la première hydrosilylation, les résultats les meilleurs, en terme d'obtention de produit final, sont observés lorsque l'hydrogénosiloxane est coulé simultanément avec le monomère hydrosilé en première étape.

Le procédé selon l'invention peut être effectué avantageusement en masse ou en présence d'un solvant organique volatile. De nombreux solvants peuvent être utilisés, tels que l'isopropanol, le toluène, le xylène, l'octaméthyltétrasiloxane, le cyclohexane ou l'hexane, etc.. Le milieu réactionnel peut en outre contenir un agent tampon consistant notamment en un sel alcalin d'un acide carboxylique comme par exemple l'acétate de sodium.

De nombreux types de compositions catalytiques, homogènes ou hétérogènes peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention. Les compositions catalytiques les plus connues contiennent des métaux, tels que le platine, le rhodium, le cobalt ou le palladium. Des exemples spécifiques de telles compositions catalytiques sont les halogénures de platine et les halogénures de rhodium, par exemple  $H_2PtCl_6$ ,  $PtCl_2$ ,  $(RhCl_3 \cdot xH_2O)$  les complexes de platine avec des siloxanes ayant des groupes insaturés, les complexes de platine avec des oléfines et complexes cationiques de platine avec des nitriles comme ligands.

En général, les compositions catalytiques utilisées dans le procédé de l'invention sont des compositions catalytiques homogènes, i.e, lesdites compositions sont dissoutes dans le milieu réactionnel. L'une des plus employées est la composition catalytique de Karstedt décrite notamment dans le brevet US 3,775,452.

Toutefois, les compositions catalytiques hétérogènes sont également adaptées pour le procédé de l'invention. A ce sujet, on se reportera aux différentes compositions catalytiques hétérogènes décrites dans notre demande de brevet n°9607272 déposé le 12 Juin 1996 en France. Dans ce cas, la composition catalytique hétérogène peut être récupérée puis réutilisée de nouveau, sans nécessiter de régénération, avec ou sans lavage, et sans que l'on note de baisse d'activité sensible de ses performances.

Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, les étapes d'hydrosilylation sont effectuées dans l'ordre préférentiel et précis suivant: (1) la

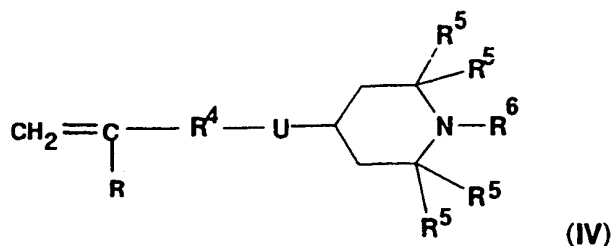
première hydrosilylation est effectuée avec le monomère de type (I), puis (2) la seconde hydrosilylation est effectuée avec le monomère de type (II).

Dans ce cas, la quantité molaire de monomère (I) est égale à la quantité molaire (ou nombre) de groupes  $\equiv\text{SiH}$  que l'on veut fonctionnaliser par le monomère (I); c'est à dire, il n'est pas nécessaire d'introduire le monomère (I) en excès molaire. Et, la quantité molaire de monomère (II) est égale à la quantité molaire (ou nombre) de groupes  $\equiv\text{SiH}$  restant après hydrosilylation du monomère de type (I), éventuellement additionnée de 10 à 30% d'excès molaire.

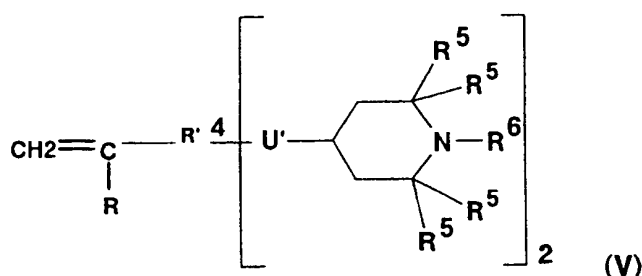
De préférence, les symboles R de l'hydrogénosiloxane sont des radicaux alkyles, méthoxy et/ou hydroxy, et plus particulièrement des radicaux méthyles. L'hydrogénosiloxane utilisé dans le procédé est préparé, de façon connue en soi, soit par réaction de redistribution ou de redistribution-condensation. Par exemple, l'hydrogénosiloxane est préparé par redistribution entre de l'hexaméthylidisiloxane, de l'octaméthylcyclotetrasiloxane et du polyméthylhydrogénosiloxane.

Selon un premier mode préféré de l'invention, au moins un des monomères de type (I) est tel que  $1 \leq \alpha \leq 80$ ,  $0 \leq \beta \leq 60$  et  $100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 80$ ; et plus particulièrement, au moins un des monomères de type (I) est tel que  $\alpha$  est compris entre 8 et 25 et  $\beta$  est compris entre 0 et 7. En outre, des résultats très favorables sont obtenus lorsqu'au moins un ou tous les monomères de type (I) sont tels que n est égal à 1.

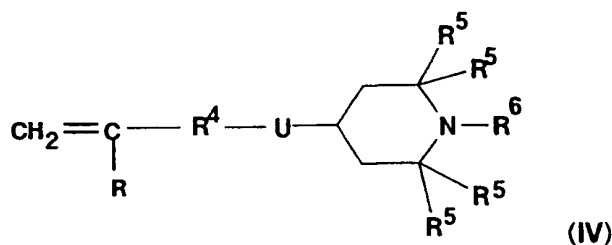
Selon un second mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, les monomères de type (II) utilisés pour préparer les polyorganosiloxanes sont des monomères ayant un motif hydrosilylable et au moins un groupe pipéridinyle stériquement encombré choisi parmi :



OU



Pour les restes de formule (IV) :



10

\* R est un radical choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et un atome d'hydrogène,

\* R<sup>4</sup> est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

- les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;

15

- les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone ;

- les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;

20

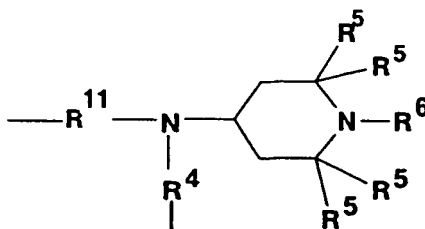


5

10

15

- les radicaux de formule  $-R^7 - O - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone ;
- les radicaux de formule  $-R^7 - O - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s)  $-OH$  ;
- les radicaux de formule  $-R^7 - COO - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  ont les significations indiquées précédemment ;
- les radicaux de formule  $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$  dans laquelle les radicaux  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical  $R^9$  est éventuellement substitué par un radical hydroxyle ;
- \* U représente  $-O-$  ou  $-NR^{10}-$ ,  $R^{10}$  étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



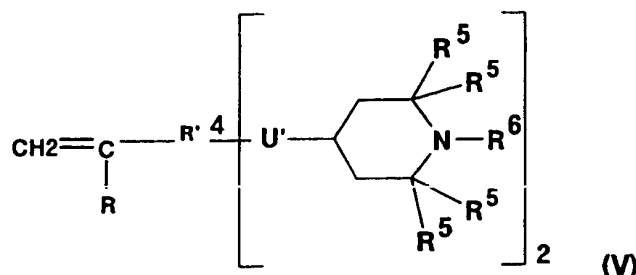
20

dans laquelle  $R^4$  a la signification indiquée précédemment,  $R^5$  et  $R^6$  ont les significations indiquées ci-après et  $R^{11}$  représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de  $R^{11}$ ) étant relié à l'atome de  $-NR^{10}-$ , l'autre (celui de  $R^4$ ) étant relié à un atome de silicium ;

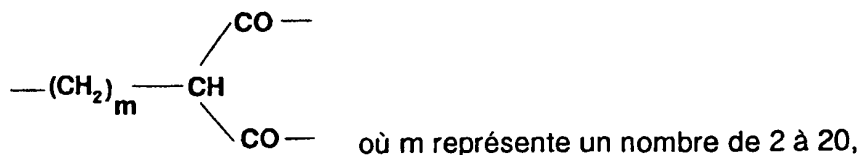
25

- \* les radicaux  $R^5$  sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle ;
- \* le radical  $R^6$  représente un radical hydrogène ou le radical  $R^5$  ou  $O^\bullet$ .

Pour les restes de formule (V) :

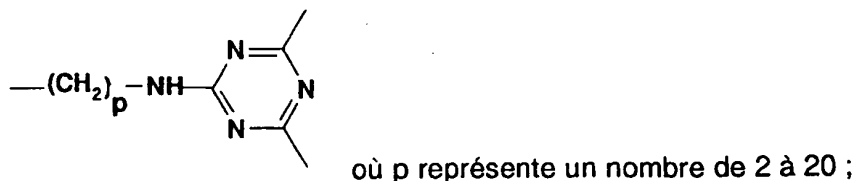


- $R'^4$  est choisi parmi un groupement trivalent de formule :



5

et un groupement trivalent de formule :



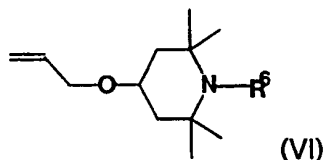
- U' représente -O- ou  $NR^{12}$ ,  $R^{12}$  étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone ;

10

- \*  $R^5$  et  $R^6$  ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (IV).

Selon une variante particulièrement préférée, les motifs de types (II) sont des motifs vinyliques ou allyliques contenant au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'azote formant une amine à encombrement stérique de type HALS, par exemple, de formule :

15



20

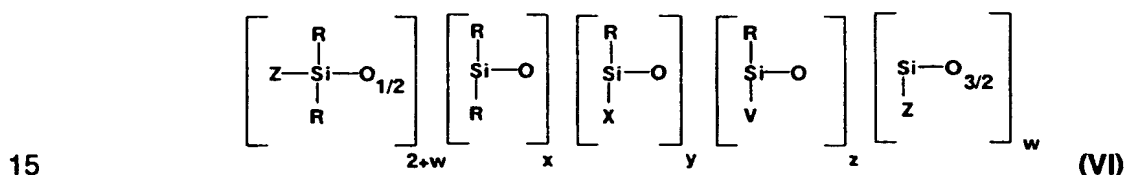
Les polyorganosiloxanes obtenus à partir du procédé de l'invention constituent d'excellents agents conditionneurs textiles. Ces polyorganosiloxanes sont limpides, de coloration quasi nulle, inférieure à 20 Hazen et de turbidité également quasi nulle,

inférieure à 5 NTU et, ainsi qu'illustrés par l'exemple et les tests ci-après, possèdent des propriétés améliorées pour le conditionnement textile.

Généralement, les taux des motifs du(des) polyorganosiloxane(s) obtenu(s) et, spécialement adaptés pour constituer l'agent conditionneur textile, sont les suivants :

- (1) le taux de motifs Q et T est inférieur ou égal à 10% en mole ;
- (2) le taux de motifs de formule (III) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel issu de l'hydrosilylation du monomère de type (I) est inférieur ou égal à 20% en mole ; et
- (3) le taux de motifs de formule (III) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel issu de l'hydrosilylation du monomère de type (II) est inférieur ou égal à 20% en mole.

Ce(s) polyorganosiloxane(s) adapté(s) est(sont) de formule moyenne :



dans laquelle :

- (1') les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données dans la revendication 1 ;
- (2') les symboles X sont identiques ou différents et correspondent à des restes fonctionnels issus de l'hydrosilylation du monomère de type (I),
- (3') les symboles V sont identiques ou différents et correspondent à des restes fonctionnels issus de l'hydrosilylation du monomère de type (II),
- (4') les symboles Z sont identiques ou différents et représentent R, X et/ou V,
- (5') x, y, z et w sont des valeurs décimales totalement indépendantes, choisies en respectant les taux de motifs ci-dessus, données et telles que :
  - $10.4 < x + y + z + w < 3000$ ,
  - $10 < x < 2500$ , de préférence  $100 < x < 2000$ ,
  - $0.2 < y < 450$ , de préférence  $2 < y < 20$ ,
  - $0.2 < z < 450$ , de préférence  $0.8 < z < 20$  et
  - $0 < w < 300$ , de préférence  $0 < w < 20$

La composition de conditionnement textile contenant l'agent conditionneur textile peut être préparée sous de nombreuses formes : liquide, gazeuse ou solide. Dans le cas d'une préparation liquide de la composition, celle ci sera avantageusement aqueuse soit sous forme de solution, dispersion ou d'émulsion.

5

De préférence, la composition de conditionnement textile est préparée sous forme d'émulsion aqueuse. Toutefois, cette composition peut être également utilisée en solution dans un solvant organique inerte. Ce solvant peut être par exemple le toluène ou bien le xylène.

10

Les émulsions aqueuses sont généralement à base d'un mélange du polyorganosiloxane obtenu (= huile) et d'eau, et sont préparées selon les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier en utilisant des agents tensioactifs. Par exemple, les émulsions peuvent se faire par les méthodes dites directes ou par inversion. Leur réalisation est aisée et ne nécessite pas l'utilisation d'appareillage à haute vitesse d'agitation. Un appareillage à vitesse normale d'agitation peut-être utilisé.

15

En général, les émulsions aqueuses préparées dans le cadre de l'invention contiennent de préférence entre 20 et 90% en poids d'eau par rapport à la masse totale des constituants de l'émulsion. Pour une meilleure application, les émulsions préparées sont de préférence diluées pour contenir entre 95 et 99.5% en poids d'eau par rapport au poids total de l'émulsion. Ces émulsions, diluées ou non, s'avèrent très stables à température ambiante.

20

L'application de la composition de conditionnement textile selon l'invention sur les matières à traiter peut être effectuée sous des formes très diverses. Les applications peuvent être réalisées par immersion, enduction, pulvérisation, impression, "foulardage" (padding en anglais), enduction à la racle ou par tout autre moyen existant. Par exemple, lorsque l'étoffe est traitée par une composition de conditionnement textile aqueuse selon l'invention, on fait subir à ladite étoffe un traitement thermique pour chasser rapidement l'eau sous forme de vapeur.

25

30

La quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière à traiter varie selon la constitution et la fabrication de ladite matière. Les applications des compositions et notamment des émulsions aqueuses sur les matières traitées sont réalisées de telle sorte que l'augmentation de poids de la matière traitée n'excède pas 0.1 à 20% en poids par rapport au poids de la matière avant traitement. En général, les meilleurs résultats

35

ont été observés avec une quantité de polyorganosiloxane comprise entre 0.1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière à traiter.

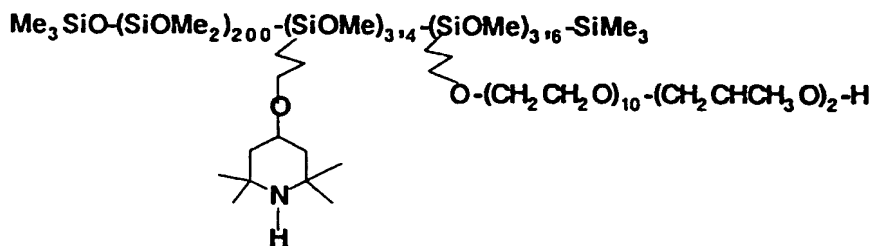
- 5 Quelle que soit la constitution choisie pour la composition de conditionnement textile, le procédé de conditionnement peut être mis en oeuvre sur toute matière naturelle ou synthétique sous forme tissée, non tissée ou tricotée.

- 10 Les fibres de ces matières peuvent être notamment constituées totalement ou à base de kératine, coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie, polypropylène, polyéthylène, polyester, polyuréthane, polyamide, acétate de cellulose ou un mélange de celles-ci.

### EXEMPLES

- 15 L'exemple ci-dessous illustre la préparation de polyorganosiloxanes à fonction(s) pypéridinyle(s) stériquement encombrée(s) et à fonction(s) polyether(s) pour leur utilisation dans le procédé selon l'invention.

L'exemple concerne la synthèse d'un polyorganosiloxane non hydrolysable di-substituée par des fonctions polyéthers et tétraméthylpipéridines de formule :



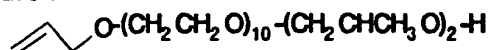
- 20 a) Mode opératoire

Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique, d'une sonde de température, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant vertical, d'une ouverture de prise d'échantillon, on introduit les réactifs suivants :

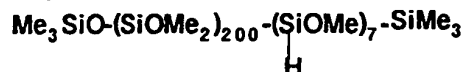
- 25 • 50 g d'isopropanol et ,  
• 2 g de noir de carbone 2S supporté de platine à 2,5% en masse séché 17 h à 105°C sous 40 mm Hg.

L'agitation est mise en route et le milieu réactionnel est chauffé à 83°C. On désoxygène le ciel du réacteur par une circulation d'azote. On coule alors sur une période de 35 minutes un mélange constitué de :

- 66,7 g (0,109 mol) d'allylpolyether (produit référencé 7164-82 de la société Texaco) de structure :



- 5     • 500 g d'huile polydiméthyl siloxane à motifs SiH et à 0,456 mol de fonction Si-H par kg d'huile (soit 0,228 mol de fonction Si-H) dont la structure est la suivante :



- et 250 g d'isopropanol.

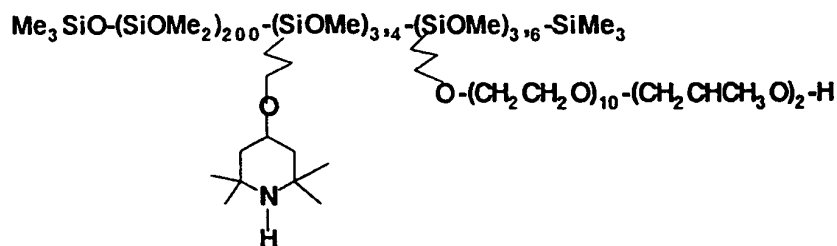
10     Le taux de transformation des fonctions SiH est de 47,8% après 2 heures et 45 minutes depuis le début de la coulée soit une conversion totale des fonctions allylpolyether.

On introduit alors dans le milieu :

- 2 g de noir de carbone 2S supporté de platine à 2,5% en masse séché 17 heures à 105°C sous 40 mm Hg et
- 29,6 g (0,15 mol) d'allyloxy 2,2,6,6-tetraméthylpipéridinyl.

15     On laisse sous agitation à la même température (83°C) pendant environ 12 heures ; la conversion des fonctions Si-H est totale.

20     On filtre alors le milieu pour éliminer le noir de carbone, une première fois sur membrane en carton cellulosique et une deuxième fois sur membrane Téflon 0,5 µm. Le filtrat est alors dévolatilisé (160°C, 5 mm Hg, 2 heures) pour éliminer le solvant et l'excès d'allyloxytetraméthylpipéridinyl et on obtient 540 g de polyorganosiloxane di-substituée de formule :



#### b) Caractéristiques

Les caractéristiques du polyorganosiloxane obtenu sont :

- 25     - viscosité : 4075 mPa.s à 25,8°C.  
 - [amine] = 0,1864 mol/kg d'huile.  
 - coloration : inférieure à 20 Hazen.  
 - turbidité : inférieure à 5 NTU.

La coloration du polyorganosiloxane fonctionnalisé obtenue est mesurée à l'aide d'un appareil "liquid tester LTM1" de Dr. Lange utilisant deux rayons pour la mesure en transmission.

La turbidité du polyorganosiloxane fonctionnalisé est mesurée à l'aide d'un  
5 turbidimètre de Hack par dispersion de lumière (mesure par ratio).

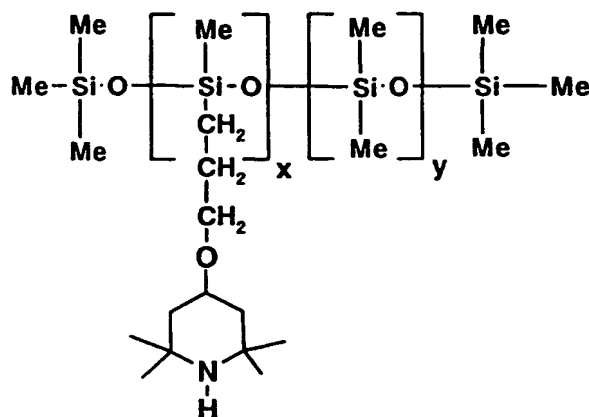
La structure du polyorganosiloxane a été confirmée par analyse de résonance magnétique nucléaire et de chromatographie d'exclusion stérique.

## TESTS

10 Le polyorganosiloxane préparé ci-dessus et une huile silicone de l'art antérieur (C2) sont testés en application sous forme d'émulsion aqueuse ; les tests portent sur les mesures d'hydrophilie, d'indice de blanc et d'évaluation du toucher.

Les propriétés des tissus traités avec l'émulsion de l'huile en accord avec la présente invention ont été comparées, d'une part à celles d'un tissu non traité C1, et  
15 d'autre part avec celles de tissus traités respectivement par les composés silicones C2.

Le composé C2 est une huile silicone commercialisée sous le nom Rhodorsil® 21650 par la société Rhône-Poulenc de formule générale dans laquelle  $x = 1400$  et  $y =$ :



Les émulsions E1 et E2 ont été préparées en mettant en oeuvre la "technique  
20 d'inversion de phase".

L'émulsion E1 est préparée avec le polyorganosiloxane préparé en accord avec l'invention et a la composition suivante (en poids) :

- 20% d'huile silicone,
- 10% de surfactant C13 EO 6,
- 25 - 0.2% d'acide acétique glacial,

- 0.1% de sulfate de sodium,
- 2% de l'éther monoglutylique du diéthylène glycol, et
- 67.7% d'eau.

L'émulsion E2 préparée avec l'huile C2 a la composition suivante (en poids) :

- 5 - 69.75% d'eau,
- 6.45% de Rhodasurf BC-610 commercialisé par la société Rhône-Poulenc,
- 2.55% de Rhodasurf BC-420 commercialisé par la société Rhône-Poulenc,
- 0.05% d'acétate de sodium,
- 1.20% d'acide acétique, et
- 10 - 20% d'huile silicone.

Les propriétés des émulsions E1 et E2 ont été évaluées à partir des trois mesures suivantes : mesure de non-jaunissement, mesure d'hydrophilie et test de toucher. Ces évaluations ont été réalisées sur des textiles traités à 1% en poids d'huile silicone.

▫ Mesure de non-jaunissement :

- 15 Le tissu utilisé est un tissu blanc en polyester/coton (50/50). Le traitement thermique après application est de 9 minutes à 150°C.

- 20 L'évaluation du jaunissement est réalisée par la mesure, bien connue dans l'industrie textile, du degré de blanc E313 effectuée sur le spectrophotocolorimètre ACS Sensor II commercialisé par la société Datacolor avec l'emploi de l'illuminant D65 reproduisant la lumière du jour.

La mesure du pourcentage de réflectance montre qu'il n'y a pas de jaunissement (-) pour le tissu traité par E1. Par contre, le jaunissement est important pour le tissu non traité (++) et pour le tissu traité avec E2 (+).

▫ Test de toucher :

- 25 Le tissu utilisé est un tissu éponge en polyester/coton (50/50). Après application, le tissu est séché à l'air ambiant pendant 24 heures. Après un traitement thermique à 150°C pendant 1 minute 30, le tissu est placé 24 heures en conditionnement ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $50\% \pm 5$  d'humidité relative). L'évaluation du doux se fait par différents testeurs à qui on demande de classer les échantillons du plus rêche au plus doux. Les
- 30 résultats sont exprimés soit en toucher agréable doux (AD) soit en toucher non agréable, sans douceur (NAD).

Le tissu traité avec E1 est de toucher agréable doux.



▫ Mesure d'hydrophilie :

Le tissu utilisé est un tissu polyester/coton (50/50), armure taffetas.

5 Le traitement thermique après application est de 5 minutes à 170°C. Le tissu est laissé à température ambiante pendant 24 heures. Les mesures d'hydrophilie se font par le test de goutte Tegewa qui mesure le temps d'absorption d'une goutte d'eau à la surface du textile.

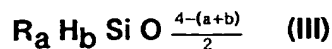
Pour un tissu non traité : 10 secondes

Pour un tissu traité avec l'émulsion E1 : 8 secondes.

Pour un tissu traité avec l'émulsion E2 : plus de 60 secondes.

**REVENDICATIONS**

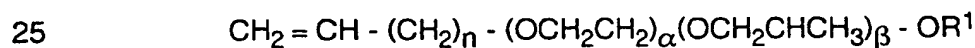
1. Procédé de préparation de polyorganosiloxanes fonctionnalisés linéaires, cycliques ou tridimensionnels, porteurs entre autres de fonction(s) amine(s) substituée(s), de coloration inférieure à 20 Hazen et de turbidité inférieure à 5 NTU et, de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 500 000 grammes, de préférence de l'ordre de 10 000 à 300 000 grammes, par 2 étapes successives d'hydrosilylation, dont l'ordre est permutable, d'un premier type de monomères (I), identiques ou différents, puis d'un second type de monomères (II), identiques ou différents, avec un hydrogénosiloxane comprenant des motifs identiques ou différents de formule générale (III) :



dans laquelle :

- (i)  $a = 0, 1$  ou  $2$   
 $b = 0$  ou  $1$   
 $a+b \leq 2$
- (ii) les symboles R sont identiques et/ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle.

- (1) l'une des étapes d'hydrosilylation s'effectuant avec le premier type de monomère (I) de formule (I) :



dans laquelle :

- $0 \leq n < 8$ , de préférence  $n = 0$ ,
- $\alpha$  et  $\beta$  sont des valeurs décimales indépendantes telles que  $\alpha \geq 1$ ,  $\beta \geq 0$  et,  $100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 50$ .
- $R^1$  est un atome d'hydrogène,  $COR^2$  ou un radical alkyle linéaire et,
- $R^2$  est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire.

- (2) l'autre étape d'hydrosilylation s'effectuant avec le second type de monomère (II), ayant un motif hydrosilylable, de type amine secondaire ou tertiaire encombrée ;

- (3) les deux étapes d'hydrosilylation ayant lieu en présence d'une quantité de 10 à 1000 ppm, de préférence 50 à 200 ppm de composition catalytique d'hydrosilylation par rapport à la masse totale du polyorganosiloxane obtenu ;
- 5 (4) le milieu réactionnel étant chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 60°C et 120°C ; et
- (5) en option, le polyorganosiloxane obtenu contenant des fonctions amines substituées et des fonctions polyether étant finalement dévolatilisé.
- 10 2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénosiloxane est coulé simultanément avec le monomère à hydrosiler en première étape.
- 15 3. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la première hydrosilylation est effectuée avec le monomère de type (I) puis la seconde hydrosilylation est effectuée avec le monomère de type (II).
- 20 4. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la première hydrosilylation et la deuxième hydrosilylation ont lieu dans le même milieu réactionnel sans étape intermédiaire pour isoler le produit issu de la première hydrosilylation.
- 25 5. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 et 4, caractérisé en ce que les monomères de type (I) sont introduits sur une durée comprise entre 0 et 24 heures, de préférence entre 0,5 et 2 heures.
- 30 6. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les monomères de type (II) sont introduits sur une durée comprise entre 0 et 24 heures, de préférence entre 0,5 et 2 heures.
- 35 7. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les symboles R de l'hydrogénosiloxane sont des radicaux alkyles, méthoxy et/ou hydroxy, et de préférence des radicaux méthyles.

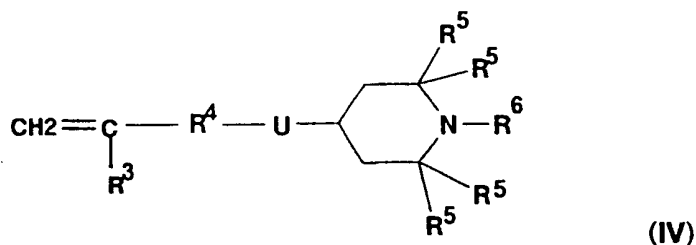
8. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un des monomères de type (I) est tel que :

$$1 \leq \alpha \leq 80, 0 \leq \beta \leq 60 \text{ et } 100 \times \alpha / (\alpha + \beta) \geq 80.$$

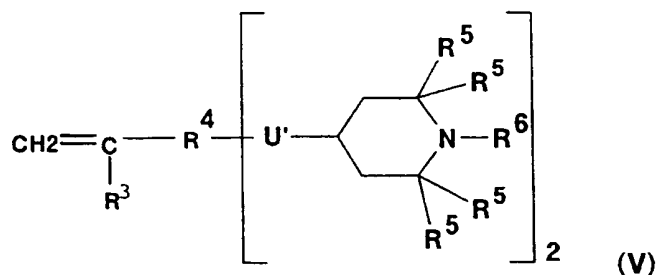
- 5 9. Procédé de préparation selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'au moins un des monomères de type (I) est tel que  $\alpha$  est compris entre 8 et 25 et  $\beta$  est compris entre 0 et 7.

- 10 10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un des monomères de type (I) est tel que  $n$  est égal à 1.

- 15 11. Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères de type (II) sont des monomères ayant un motif hydrosilylable et au moins un groupe pipéridinyle stériquement encombré choisi parmi :

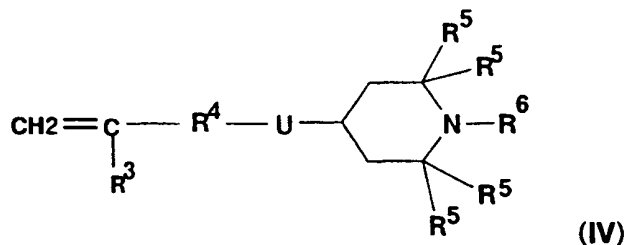


ou



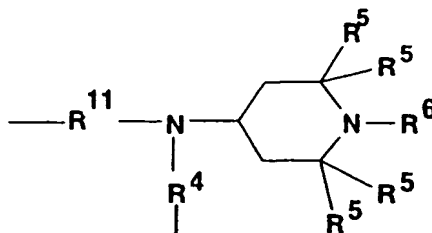
20

Pour les restes de formule (IV) :



\*  $R^3$  est un radical choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et un atome d'hydrogène,

- \*  $R^4$  est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
- les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone ;
  - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone ;
  - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclo-hexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone ;
  - les radicaux de formule  $-R^7 - O - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone ;
  - les radicaux de formule  $-R^7 - O - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s)  $-OH$  ;
  - les radicaux de formule  $-R^7 - COO - R^7$  dans laquelle les radicaux  $R^7$  ont les significations indiquées précédemment ;
  - les radicaux de formule  $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$  dans laquelle les radicaux  $R^8$  et  $R^9$  identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical  $R^9$  est éventuellement substitué par un radical hydroxyle ;
- \* U représente  $-O-$  ou  $-NR^{10}-$ ,  $R^{10}$  étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



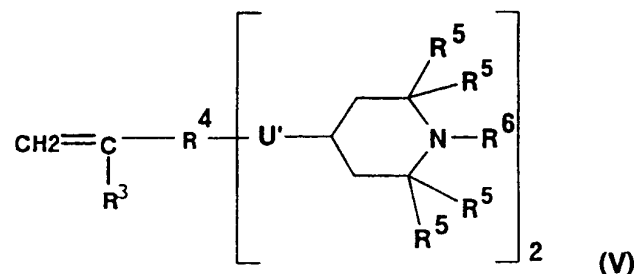
dans laquelle  $R^4$  a la signification indiquée précédemment,  $R^5$  et  $R^6$  ont les significations indiquées ci-après et  $R^{11}$  représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de  $R^{11}$ ) étant relié à l'atome de  $-NR^{10}-$ , l'autre (celui de  $R^4$ ) étant relié à un atome de silicium ;

\* les radicaux  $R^5$  sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle ;

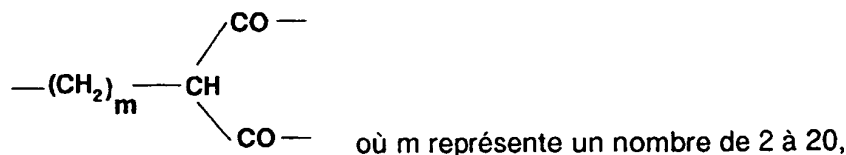
\* le radical  $R^6$  représente un radical hydrogène ou le radical  $R^5$  ou  $O^\bullet$ .

5

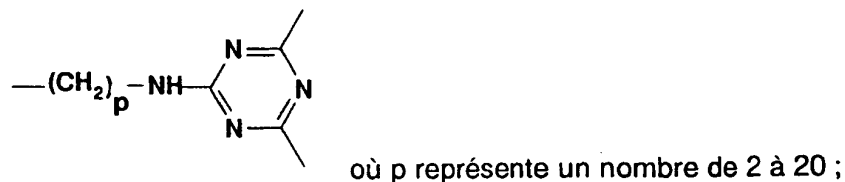
Pour les restes de formule (V) :



\*  $R^4$  est choisi parmi un groupement trivalent de formule :



et un groupement trivalent de formule :



10

\*  $U'$  représente  $-O-$  ou  $NR^{12}$ ,  $R^{12}$  étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone ;

\*  $R^5$  et  $R^6$  ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (IV).

15

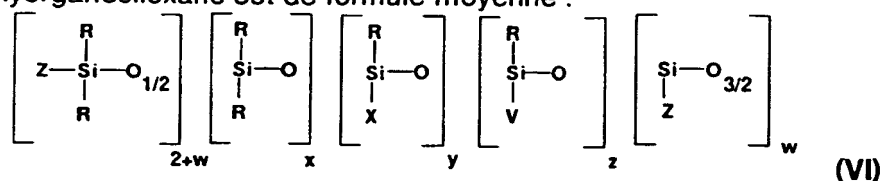
12. Agent conditionneur textile, limpide, de coloration inférieure à 20 Hazen et de turbidité inférieure à 5 NTU constitué d'au moins un polyorganosiloxane susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

20

13. Agent conditionneur textile selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les taux des motifs du polyorganosiloxane sont les suivants :

- (1) le taux de motifs Q et T est inférieur ou égal à 10% en mole ;
- (2) le taux de motifs de formule (III) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel issu de l'hydrosilylation du monomère de type (I) est inférieur ou égal à 20% en mole ; et
- (3) le taux de motifs de formule (III) dans lequel l'atome de silicium porte un reste fonctionnel issu de l'hydrosilylation du monomère de type (II) est inférieur ou égal à 20% en mole ;

14. Agent conditionneur textile selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane est de formule moyenne :



dans laquelle :

- (1') les symboles R sont identiques ou différents et ont les significations données dans la revendication 1 ;
- (2') les symboles X sont identiques ou différents et correspondent à des restes fonctionnels issus de l'hydrosilylation du monomère de type (I),
- (3') les symboles V sont identiques ou différents et correspondent à des restes fonctionnels issus de l'hydrosilylation du monomère de type (II),
- (4') les symboles Z sont identiques ou différents et représentent R, X et/ou V,
- (5') x, y, z et w sont des valeurs décimales totalement indépendantes choisies en respectant les taux de motifs de (1), (2) et (3) de la revendication 11 et telles que :

- $10.4 < x + y + z + w < 3000$
- $10 < x < 2500$
- $0.2 < y < 450$
- $0.2 < z < 450$
- $0 < w < 300$

15. Composition de conditionnement textile comprenant un agent conditionneur textile selon l'une quelconque des revendications 12, 13 ou 14, caractérisée en ce que

ladite composition se présente sous forme liquide, de préférence sous forme d'émulsion aqueuse.

- 5      16. Utilisation d'une composition contenant au moins un polyorganosiloxane susceptible d'être obtenu à partir du procédé selon l'une des revendications 1 à 11 pour conditionner des matières textiles apportant un toucher agréable, une bonne hydrophilie et une absence de jaunissement aux dites matières textiles, dans laquelle les matières textiles sont mises en contact avec ladite composition.
- 10     17. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le conditionnement est mis en oeuvre sur une matière tissée, tricotée ou non tissée, ladite matière étant à base de coton, polyester, polyamide, viscose, polyacrylate, laine, et/ou acétate de cellulose.
- 15     18. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière textile traitée correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière textile sèche traitée.
- 20     19. Matière textile de toucher agréable, d'hydrophilie élevée et non jaunissante traitée par un polyorganosiloxane susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00864

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G77/46 D06M15/647 D06M15/643

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 97 33034 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BRANLARD PAUL (FR); GUENNOUNI NATHALIE (FR);) 12 September 1997 see claims 1-19	1-19
X	EP 0 404 698 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 December 1990 see claims 1-8 see page 3, line 23 - page 4, line 34	1
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 June 1995 see claim 1	1
A	EP 0 058 493 A (TORAY SILICONE CO) 25 August 1982 see claims 1,2	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1998

Date of mailing of the international search report

06/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00864

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 078 597 A (TORAY SILICONE CO) 11 May 1983 see claims 1-5 see page 6, paragraph 3 ---	1
A	US 4 409 267 A (ICHINOHE SHOJI ET AL) 11 October 1983 cited in the application see claim 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

II. International Application No

PCT/FR 98/00864

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9733034 A	12-09-1997	FR 2745825 A AU 1931497 A	12-09-1997 22-09-1997
EP 0404698 A	27-12-1990	FR 2648821 A JP 3095228 A US 5075403 A US 5147578 A	28-12-1990 19-04-1991 24-12-1991 15-09-1992
EP 0659930 A	28-06-1995	FR 2714402 A AU 687113 B AU 8046494 A BR 9405456 A CA 2139013 A CN 1116258 A DE 69403431 D DE 69403431 T ES 2102173 T JP 10046473 A JP 2717942 B JP 7216754 A US 5540952 A US 5688889 A	30-06-1995 19-02-1998 06-07-1995 19-09-1995 28-06-1995 07-02-1996 03-07-1997 18-12-1997 16-07-1997 17-02-1998 25-02-1998 15-08-1995 30-07-1996 18-11-1997
EP 0058493 A	25-08-1982	JP 1312554 C JP 57133279 A JP 60036513 B CA 1188462 A US 4359545 A	11-04-1986 17-08-1982 21-08-1985 11-06-1985 16-11-1982
EP 0078597 A	11-05-1983	JP 1625830 C JP 2049283 B JP 58074602 A CA 1188618 A US 4450152 A	18-11-1991 29-10-1990 06-05-1983 11-06-1985 22-05-1984
US 4409267 A	11-10-1983	JP 1335992 C JP 57171768 A JP 61000472 B	11-09-1986 22-10-1982 08-01-1986

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

L. Recherche Internationale No

PCT/FR 98/00864

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08G77/46 D06M15/647 D06M15/643

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G D06M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 97 33034 A (RHONE POULENC CHIMIE ; BRANLARD PAUL (FR); GUENNOUNI NATHALIE (FR);) 12 septembre 1997 voir revendications 1-19 ---	1-19
X	EP 0 404 698 A (RHONE POULENC CHIMIE) 27 décembre 1990 voir revendications 1-8 voir page 3, ligne 23 - page 4, ligne 34 ---	1
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 juin 1995 voir revendication 1 ---	1
A	EP 0 058 493 A (TORAY SILICONE CO) 25 août 1982 voir revendications 1,2 ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No

PCT/FR 98/00864

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant. l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 078 597 A (TORAY SILICONE CO) 11 mai 1983 voir revendications 1-5 voir page 6, alinéa 3	1
A	US 4 409 267 A (ICHINOHE SHOJI ET AL) 11 octobre 1983 cité dans la demande voir revendication 1	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C .nde Internationale No

PCT/FR 98/00864

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9733034 A	12-09-1997	FR 2745825 A	12-09-1997
		AU 1931497 A	22-09-1997
EP 0404698 A	27-12-1990	FR 2648821 A	28-12-1990
		JP 3095228 A	19-04-1991
		US 5075403 A	24-12-1991
		US 5147578 A	15-09-1992
EP 0659930 A	28-06-1995	FR 2714402 A	30-06-1995
		AU 687113 B	19-02-1998
		AU 8046494 A	06-07-1995
		BR 9405456 A	19-09-1995
		CA 2139013 A	28-06-1995
		CN 1116258 A	07-02-1996
		DE 69403431 D	03-07-1997
		DE 69403431 T	18-12-1997
		ES 2102173 T	16-07-1997
		JP 10046473 A	17-02-1998
		JP 2717942 B	25-02-1998
		JP 7216754 A	15-08-1995
		US 5540952 A	30-07-1996
		US 5688889 A	18-11-1997
EP 0058493 A	25-08-1982	JP 1312554 C	11-04-1986
		JP 57133279 A	17-08-1982
		JP 60036513 B	21-08-1985
		CA 1188462 A	11-06-1985
		US 4359545 A	16-11-1982
EP 0078597 A	11-05-1983	JP 1625830 C	18-11-1991
		JP 2049283 B	29-10-1990
		JP 58074602 A	06-05-1983
		CA 1188618 A	11-06-1985
		US 4450152 A	22-05-1984
US 4409267 A	11-10-1983	JP 1335992 C	11-09-1986
		JP 57171768 A	22-10-1982
		JP 61000472 B	08-01-1986

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)